

Partial Translation of PCT Patent Application No. WO99/05230

Title of the invention: INK COMPOSITION

Applicant: Seiko Epson Corporation

Application No.: No. 11-504179

International Application No.: PCT/JP98/03352

Filing Date: July 28, 1998

Priority Application No.: 09-201237

Priority Date: July 28, 1997

Priority Country: Japan

Priority Application No.: 09-275821

Priority Date: October 8, 1997

Priority Country: Japan

International Publication Date: February 4, 1999

Designated Countries: EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

Summary

An ink composition which can produce images having good abrasion resistance and color reproducibility when used for color inkjet recording methods. The ink composition includes at least pigment, water, a water soluble dispersant, a penetrant, wherein an acetylene glycol compound is included in an amount of from 0.1 to 5 % by weight in the ink composition as the penetrant, and wherein a styrene-(meth)acrylic acid-based water soluble resin is included as the water soluble dispersant in an amount of from 0.1 to 1 part by weight based on weight

of the pigment. In addition, an ink set is manufactured by the ink composition. The ink set includes an yellow ink composition, a magenta ink composition, a cyan ink composition, and an orange ink composition and/or a green ink composition and which can form good color images.

Claim 1

An ink composition comprising:

a colorant;

water;

a water soluble dispersant; and

a penetrant;

wherein the colorant comprises C.I. Pigment Blue 15:3 in an amount of 2 to 4 % by weight, C.I. Pigment Red 122 in an amount of from 3 to 5 % by weight, C.I. Pigment Yellow 74 in an amount of from 3 to 5 % by weight, carbon black in an amount of from 2 to 5 % by weight, C.I. Pigment Orange 43 or C.I. Pigment Orange 36, or C.I. Pigment Green 7 or C.I. Pigment Green 36,

wherein the penetrant comprises an acetylene glycol compound in an amount of from 0.1 to 5 % by weight, and

wherein the water soluble dispersant is a styrene-(meth)acrylic acid-based water soluble resin, and a content of the styrene-(meth)acrylic acid-based water soluble resin is from 0.1 to 1 part by weight based on weight of the pigment.



6 2 0 0 0 0 4 2 0 9 9 0 0 5 2 3 0

(19) 日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

W O 9 9 / 0 5 2 3 0

発行日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(43) 国際公開日 平成11年2月4日 (1999.2.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 9 D 11/02

B 4 1 J 2/01

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁)

出願番号	特願平11-504179	(71) 出願人	セイコーエプソン株式会社
(21) 国際出願番号	P C T / J P 9 8 / 0 3 3 5 2		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 国際出願日	平成10年7月28日 (1998.7.28)	(72) 発明者	佐野 強
(31) 優先権主張番号	特願平9-201237		長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(32) 優先日	平成9年7月28日 (1997.7.28)	(72) 発明者	竹本 清彦
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-275821	(72) 発明者	渡辺 和昭
(32) 優先日	平成9年10月8日 (1997.10.8)		長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
(81) 指定国	EP (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, U S		

(54) 【発明の名称】 インク組成物

(57) 【要約】

カラーインクジェット記録方法において、耐擦性及び色再現性に優れた画像が得られる超浸透インク組成物であって、顔料、水、水溶性分散剤及び浸透剤を少なくとも含んでなり、前記浸透剤としてアセチレングリコール化合物を組成物中0.1～5重量%含み、また、前記水溶性分散剤としてスチレン- (メタ) アクリル酸系水溶性樹脂を固形分量換算で顔料に対して0.1～1重量部の割合で含んでなるものである。また、前記インク組成物を用いて、イエローインク組成物、マゼンダインク組成物、シアンインク組成物に、オレンジインク組成物及び/またはグリーンインク組成物を組み合わせた、優れたカラー画像を形成できるインクセットを製造する。

【特許請求の範囲】

1. 着色剤と、水と、水溶性分散剤と、浸透剤とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、

着色剤としてC. I. ピグメントブルー15:3を2～4重量%、C. I. ピグメントレッド122を3～5重量%、C. I. ピグメントイエロー74を3～5重量%、カーボンブラックを2～5重量%、C. I. ピグメントオレンジ43若しくはC. I. ピグメントオレンジ36、またはC. I. ピグメントグリーン7若しくはC. I. ピグメントグリーン36を含んでなり、

浸透剤としてアセチレングリコール化合物を0.1～5重量%含み、かつ前記水溶性分散剤がスチレンー（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂であって、該スチレンー（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂をその固形分量換算で顔料に対して0.1～1重量部の割合で含んでなる、インク組成物。

2. 着色剤がC. I. ピグメントブルー15:3である、請求項1に記載のインク組成物。

3. 着色剤がC. I. ピグメントレッド122である、請求項1に記載のインク組成物。

4. 着色剤がC. I. ピグメントイエロー74である、請求項1に記載のインク組成物。

5. 着色剤がカーボンブラックである、請求項1に記載のインク組成物。

6. 着色剤がC. I. ピグメントオレンジ43および／またはC. I. ピグメントオレンジ36である、請求項1に記載のインク組成物。

7. 着色剤がC. I. ピグメントグリーン7および／またはC. I. ピグメントグリーン36である、請求項1に記載のインク組成物。

8. 多価アルコールの炭素数3以上のアルキルエーテル誘導体を1～15重量%更に含んでなる、請求項1～7のいずれか一項に記載のインク組成物。

9. 樹脂エマルジョンおよび／または無機酸化物コロイドを更に含んでなる、請求項1～8のいずれか一項に記載のインク組成物。

10. インクジェット記録方法に用いられる、請求項1～9のいずれか一項

に記載のインク組成物。

11. シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物、およびブラックインク組成物からなるインクセットであって、シアンインク組成物が請求項2に記載の記載のシアンインク組成物である、インクセット。

12. シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物、およびブラックインク組成物からなるインクセットであって、マゼンタインク組成物が請求項3に記載のマゼンタインク組成物である、インクセット。

13. シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物、およびブラックインク組成物からなるインクジェット記録用インクセットであって、イエローインク組成物が請求項4に記載のイエローインク組成物である、インクセット。

14. シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物、およびブラックインク組成物からなるインクセットであって、ブラックインク組成物が請求項5に記載のブラックインク組成物である、インクセット。

15. シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物、およびブラックインク組成物からなるインクセットであって、

シアンインク組成物が請求項2に記載の記載のシアンインク組成物であり、

マゼンタインク組成物が請求項3に記載のマゼンタインク組成物であり、

イエローインク組成物が請求項4に記載のイエローインク組成物であり、そして、

ブラックインク組成物が請求項5に記載のブラックインク組成物である、インクセット。

16. イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物の三種のインク組成物と、オレンジインク組成物および／またはグリーンインク組成物とのみから実質的になる、インクジェット記録方法に用いられるインクセット。

17. ブラックインク組成物をさらに含んでなる、請求項16に記載のインクセット。

18. 前記イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、オレンジインク組成物、およびグリーンインク組成物の着色剤が、それぞれイエロー顔料、マゼンタ顔料、シアン顔料、オレンジ顔料、およびグリーン顔料である、請求項16または17に記載のインクセット。

19. 前記オレンジ顔料が、C. I. ピグメントオレンジ43またはC. I. ピグメントオレンジ36であり、

前記グリーン顔料が、C. I. ピグメントグリーン7またはC. I. ピグメントグリーン36であり、

前記イエロー顔料が、C. I. ピグメントイエロー109、110、74、または138であり、

前記マゼンタ顔料が、C. I. ピグメントレッド122、202、または209であり、

前記シアン顔料が、C. I. ピグメントブルー15:3である、請求項18に記載のインクセット。

20. 前記インク組成物が、浸透剤としてアセチレングリコール化合物を0.1～5重量%含み、かつ前記水溶性分散剤がスチレンー（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂であって、該スチレンー（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂をその固形分量換算で顔料に対して0.1～1重量部の割合で含んでなるものである、請求項

19に記載のインクセット。

21. 前記インク組成物が樹脂エマルジョンを含んでなるものである、請求項20に記載のインクセット。

22. インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、

前記インク組成物として、インク組成物として請求項1に記載のインク組成物または請求項16に記載のインクセットのインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

23. 記録媒体に、反応剤を含んでなる反応液と、インク組成物とを付着さ

せて、印字を行うインクジェット記録方法であって、

前記インク組成物として、インク組成物として請求項 1 に記載のインク組成物
または請求項 1 6 に記載のインクセットのインク組成物を用い、

前記反応剤が前記顔料の分散および／または溶解状態を破壊し、凝集させ得る
ものである、インクジェット記録方法。

24. 前記反応剤が多価金属塩および／またはポリアリルアミンである、請
求項 23 に記載の方法。

25. 多価金属塩が硝酸塩またはカルボン酸塩である、請求項 24 に記載の
方法。

26. 請求項 22 ～ 25 のいずれか一項に記載の方法によって印字された、
記録物。

【発明の詳細な説明】

インク組成物

[発明の背景]

発明の分野

本発明は、インクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物およびそれを含んでなるインクセットに関する。

背景技術

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を高速で印刷可能であるという特徴を有する。

インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。インクジェット記録用インク組成物に用いられる着色剤としては、色剤の彩度の高さ、利用できる色剤の種類の豊富さ、水への溶解性などの理由から水溶性染料が数多く使用されている。

しかし、一方で染料は耐光性および耐水性等の諸特性に劣ることがあり、染料インク組成物により印字された印刷物は、耐光性および耐水性に劣ることになる。耐水性については、インク吸収層を有するインクジェット専用記録紙によって改善されているが、普通紙については未だ十分とはいえない。

顔料は、染料に比べて耐光性および耐水性に優れており、近年、耐光性および耐水性を改善する目的でインクジェット記録用インク組成物の着色剤として利用が検討されている。ここで、顔料は一般に水には不溶であるため、顔料を水系インク組成物に利用する場合には、顔料を分散剤と呼ばれる樹脂などと共に混合し、

水に安定分散させた後にインク組成物として調製する必要がある。

顔料が水系に安定に分散するためには、顔料の種類、粒径、用いる樹脂の種類、および分散手段等を検討する必要がある、これまで多くの分散方法およびインクジェット記録用インクが提案されている。例えば、特開平 3 - 2 5 2 4 6 7 号

公報では水、スチレン-マレイン酸共重合体、 ϵ -カプロラクタム、および顔料からなるインク組成物が提案されており、また特開平3-79680号公報では水性媒体、スチレン-マレイン酸共重合体、および銅フタロシアニン顔料を含有するインク組成物が提案されている。

さらに、顔料を着色剤とするインク組成物にあっては、得られた画像の耐擦性の向上が課題とされている。すなわち、記録媒体の内部に浸透する染料が異なり、顔料は記録媒体の表面に留まることから、何らかの手段によって耐擦性を改善する必要がある。

また、インクジェット記録用インクの着色剤として顔料の利用を考えた場合、顔料は染料に比べ耐光性および耐水性に優れている反面、利用できる色剤の種類が染料に比べ少ない。実際にインクジェット記録用インクとして利用する場合に、耐光性および耐水性以外に色相についても十分検討する必要がある。

またさらに、インク組成物の浸透性を高くし、乾燥時間を短くし、また少ないインク量で大きな画素（例えばドット）を形成する提案もなされている。しかし、顔料系インク組成物にあっては、顔料およびその他の成分との関係で浸透性が十分付与されないことがある。

一方、インクジェット記録方法としては、近年、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料材を含むインク組成物を適用する方法が提案されている。（例えば、特開平5-202328号公報等）。この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性があり、かつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組み合わせる使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平6-106735号公報）。すなわち塩を含有した第一液とインク組成物との二液を印字

することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

さらに最近では、複数のカラーインク組成物を用意し、インクジェット記録によってカラー画像を形成することが行われている。一般に、カラー画像の形成は、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物の三色、さらに場合によってブラックインク組成物を加えた四色によって行われている。このようなカラー画像の形成に用いられるインク組成物には、それ自体が良好な発色性を有していることに加え、複数のインク組成物と組み合わせるときに、良好な中間色を発色することが求められる。

[発明の概要]

本発明者等は、今般、カラーインクジェット記録方法において、特定の顔料を特定の成分と共に含んでなるインク組成物が、耐擦性および色再現性に優れた画像を実現し、かつ超浸透インク組成物としての利点を備えたとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

従って、本発明は、その第一の態様として、耐光性および耐水性に加え、良好な画像、とりわけ良好な色相の画像を実現できるシアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物およびブラックインク組成物並びにオレンジインク組成物およびグリーンインク組成物の提供をその目的としている。

そして、本発明の第一の態様によるシアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物およびブラックインク組成物は、着色剤と、水と、水溶性分散剤と、浸透剤とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、

着色剤としてC. I. ピグメントブルー 15 : 3を2～4重量%、C. I. ピグメントレッド 122を3～5重量%、C. I. ピグメントイエロー 74を3～5重量%、カーボンブラックを2～5重量%、C. I. ピグメントオレンジ 43若しくはC. I. ピグメントオレンジ 36、またはC. I. ピグメントグリーン 7若しくはC. I. ピグメントグリーン 36を含んでなり、浸透剤としてアセチレングリコール化合物を0.1～5重量%含み、かつ前記水溶性分散剤がスチレン（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂であって、該スチレン（メタ）アクリル

酸系水溶性樹脂をその固形分量換算で顔料に対して0.1～1重量部の割合で含んでなるものである。

本発明によるインク組成物によれば、耐擦性および色再現性に優れた画像を実現できる。インク組成物を用いたカラー印刷は、一般に、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物、更に場合によってブラックインク組成物を用いて、これらの付着量を制御することによって色を再現している。色再現性は、顔料の種類、顔料濃度、着色剤以外のインク組成物の成分、例えば分散剤、の種類と量等により影響を受ける。従来、顔料を用いたインク組成物によるカラー印刷、とりわけインクジェット記録方法、においては、色再現性が、染料系インク組成物の場合と比較して劣り、実用化において改善が求められていた。本発明によるインク組成物によれば、顔料を着色剤としているにもかかわらず、染料系インク組成物によるのと同等の色再現性を実現することが出来る。更に、本発明によるインク組成物は超浸透インク組成物としての利点を備えるものである。具体的には、乾燥時間が短く、さらに少ないインク量で大きな画素を形成出来るとの利点を有する。

また、本発明者等は、カラーインクジェット記録方法において、従来行われていたイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物に加えて、オレンジインク組成物および／またはグリーンインク組成物とを組み合わせることで、より優れたカラー画像が形成されるとの知見を得た。また、本発明者らは、特定の顔料を用いたカラーインク組成物の組み合わせが、さらに良好なカラー画像を実現するとの知見を得た。本発明はこれら知見に基づくものである。

従って、本発明は、その第二の態様として、インクジェット記録方法によって良好なカラー画像、とりわけ良好な色相の画像、を実現するカラーインクセットの提供をその目的としている。

そして、本発明の第二の態様によるインクジェット記録用インクセットは、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物の三種のインク組成物と、オレンジインク組成物および／またはグリーンインク

組成物とのみから実質的になるものである。

[図面の簡単な説明]

図 1 は、本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物および反応液はインクチューブによって記録ヘッドに供給される。

図 2 は、記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、1 b が反応液のノズル面であり、1 c がインク組成物のノズル面である。

図 3 は、図 2 の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を説明する図である。図中で、3 1 は反応液付着領域であり、3 2 は反応液が付着された上にインク組成物が印字された印字領域である。

図 4 は、本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられる記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルが全て横方向に並べて構成されたものである。

図 5 は、本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

図 6 は、本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては印字後の記録媒体を加熱するヒータを備えてなる。

[発明の具体的説明]

本発明の第一の態様によるインク組成物

本発明の第一の態様によるインク組成物は、インク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

本発明の第一の態様によるインク組成物は、基本的に、着色剤と、水と、水溶

性分散剤と、浸透剤とを少なくとも含んでなる。

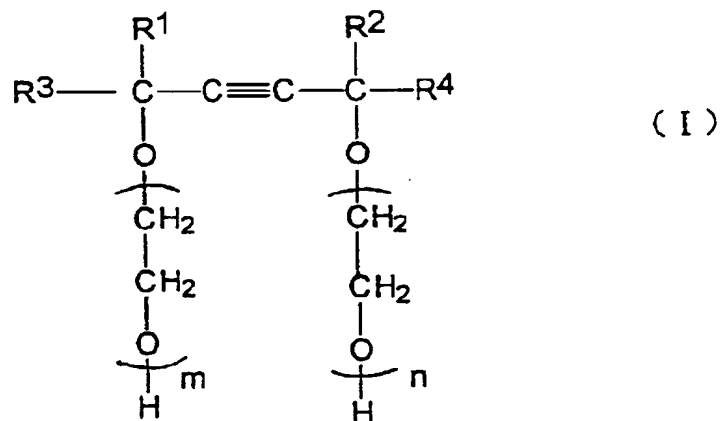
そして、本発明によるシアンインク組成物は着色剤としてC. I. ピグメントブルー15:3を2～4重量%含み、マゼンタインク組成物は着色剤としてC.

I. ピグメントレッド122を3～5重量%含み、イエローインク組成物は着色剤としてC. I. ピグメントイエロー74を3～5重量%含み、ブラックインク組成物はカーボンブラックを2～5重量%含み、オレンジインク組成物は着色剤としてC. I. ピグメントオレンジ43またはC. I. ピグメントオレンジ36

を（好ましくは2～5重量%）含み、グリーンインク組成物は着色剤としてC.

I. ピグメントグリーン7若しくはC. I. ピグメントグリーン36を（好ましくは2～5重量%）含んでなる。

更に、本発明によるインク組成物は、浸透剤としてアセチレングリコール化合物を0.1～5重量%含んでなる。ここで、アセチレングリコールの好ましい具体例としては、下記式（I）で表わされる化合物が挙げられる。



（式中、 $0 \leq m + n \leq 50$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は独立してアルキル基である）

式（I）で表される化合物として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてはオルフィンY、サーフィノール82、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485（いずれも製造：Air Products and Chemicals, Inc.）等が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上添加されて良い。

更に本発明によるインク組成物は、水溶性分散剤としてスチレンー（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂を、その固形分量換算で顔料に対して0.1～1重量部、好ましくは0.3～1重量部、の割合で含んでなる。ここで、スチレンーアクリル共重合体は水溶性であることが必要であり、その分子量は、1,000～15,000程度が好ましく、より好ましくは3,000～10,000程度である。また、スチレンモノマー部分に由来する部分と、（メタ）アクリル酸に由来する部分との比は、酸価を指標に決定されてよく、よって本発明の好ましい態様によれば、この樹脂の酸価は50～200程度が好ましく、より好ましくは70～150程度である。

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、多価アルコールの炭素数3以上のアルキルエーテル誘導体を1～15重量%更に含んでなるのが好ましい。このような多価アルコールのアルキルエーテル誘導体の具体例としては、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

本発明によるインク組成物は有機溶媒を含んでなるのが好ましい。この有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インク組成物の乾燥時間を短くする効果がある。

また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒剤の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エ

チレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

低沸点有機溶剤の添加量はインク組成物の0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。また、高沸点有機溶媒の添加量は、インク組成物の0.5～40重量%が好ましく、より好ましくは2～20重量%の範囲である。

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、界面活性剤を含むことができる。好ましい界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）があげられ、これらを単独または二種以上を混合して用いることができる。また、アセチレングリコール（オレフィン Y、ならびにサーフィノール 82、104、440、465、および 485（いずれも Air Products and Chemicals Inc. 製））を用いることも可能である。

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は樹脂エマルジョンを含んでなるのが好ましい。ここで、樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が次のような樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としては、（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、などがあげられ

る。

本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～100nm程度である。

これらの樹脂エマルジョンは、樹脂モノマーを、場合によって界面活性剤とともに水中で分散重合することによって得ることができる。例えば、(メタ)アクリル酸系水溶性樹脂またはスチレンー(メタ)アクリル酸系水溶性樹脂のエマルジョンは、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤とともに水中で分散重合させることによって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤との混合の割合は、通常10:1～5:1程度とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲にあることでより良好なインク組成物の耐水性、浸透性が得られる。界面活性剤は特に限定されないが、好ましい例としては上記した界面活性剤が挙げられる。

また、分散相成分としての樹脂と水との割合は、樹脂100重量部に対して水60～400重量部、好ましくは100～200の範囲が適当である。

このような樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭62-1426号、特開平3-56573号、特開平3-79678号、特開平3-160068号、特開平4-18462号などに記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-1002、E-5002(スチレンー(メタ)アクリル酸系水溶性樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製)、ボンコート4001((メタ)アクリル酸系水溶性樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)ボンコート5454(スチレンー(メタ)アクリル酸系水溶性樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)、SAE-1014(スチレンー(メタ)アクリル酸系水溶性樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製)、サイビノールSK-200((メタ)アクリル酸系水溶性樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社

製)、などがあげられる。

本発明によるシアンインク組成物は、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインク組成物の0.1～40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1～25重量%の範囲である。樹脂エマルジョンは着色成分の浸透を抑制し、記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上でインク像表面に皮膜を形成し、印字物の耐擦性を向上させることができる。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョン形態の熱可塑性樹脂を含んでなるのが好ましい。ここで、熱可塑性樹脂とは、軟化温度が50℃～250℃、好ましくは60℃～200℃、のものである。ここで、軟化温度という語は、熱可塑性樹脂のガラス転移点、融点、粘性率が10¹¹～10¹²ポアズになる温度、流動点、樹脂エマルジョンの形態にある場合その最低造膜温度(MFT)のうち最も低い温度を意味するものとする。本発明による方法の加熱工程では、記録媒体を熱可塑性樹脂の軟化温度以上の温度で加熱する。

また、これらの樹脂は、軟化または溶融温度以上に加熱され冷却された際に強固な耐水性、耐擦性のある膜を形成するものが好ましい。

水不溶性の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリメタアクリル酸エステル、ポリエチルアクリル酸、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、クロロプレン共重合体、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン、ポリオレフィン樹脂、セルロース、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリルアミド共重合体、ポリイソブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ロジン系樹脂、ポリエチレン、ポリカーボネート、塩化ビニリデン樹脂、セルロース系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン、ロジンエステル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

低分子量の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレンワックス、モンタン

ワックス、アルコールワックス、合成酸化ワックス、 α オレフィン-無水マレイン酸共重合体、カルナバワックス等の動植物系ワックス、ラノリン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、無機酸化物コロイド（無機酸化物ゾルとも言う）を含んでなることができる。本発明において無機酸化物コロイドとは、分散媒が水または水と良好に混合する有機溶媒からなり、分散質が無機酸化物の超微粒子からなるコロイド溶液を意味する。無機酸化物としては、高分子量の無水珪酸（ SiO_2 ）やアルミナ（ Al_2O_3 ）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。無機酸化物の超微粒子の粒径は1～100nm程度が一般的であり、好ましくは1～20nmの範囲であり、より好ましくは1～10nmの範囲である。また、無機酸化物コロイドの分散媒は、水または水と良好な相溶性を有する有機溶媒例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロパノール等との混合溶媒が一般的である。無機酸化物コロイドは、上記の無機酸化物の超微粒子を水中または、上記の有機溶媒中に分散することによって得られる。上記の無機酸化物の超微粒子を水中に分散させたものは水性ゾル、有機溶媒に分散させたものをオルガノゾルと呼ばれる。

このような無機酸化物コロイドとしては、市販のものを利用することも可能である。その具体例としては、高分子量の無水珪酸の超微粒子を水中に分散させたスノーテックス S、スノーテックス N、スノーテックス C、スノーテックス SS、スノーテックス XS、スノーテックス 20、スノーテックス 30、スノーテックス 40（以上 日産化学製）、Cataloid SI-350、Cataloid SI-500、Cataloid SI-30、Cataloid S-20L、Cataloid S-20H、Cataloid S-30L、Cataloid S-30H、Cataloid SI-40（以上 デュポン社製）等が挙げられる。また、アルミナの超微粒子を水中に分散させたコロイドとしてアルミナゾル 100、アルミナゾル 200、アルミナゾル 520（以上 日産化学製）等が挙げられる。高分子量の無水珪酸の超微粒子を有機溶媒中に分散させたOSCAL-1432（イソプロピルアルコー

ルゾル；触媒化成工業製）も利用が可能である。上記の市販の無機酸化物コロイド溶液のpHは、酸性またはアルカリ性に調整されているものが多い。これは、無機酸化物コロイドの安定分散領域が酸性側かアルカリ性側に存在するためであり、市販の無機酸化物コロイド溶液をインク中に添加する場合は無機酸化物コロイドの安定分散領域のpHとインクのpHとを考慮して添加する必要がある。

無機酸化物コロイドの添加量は、その種類およびその凝集物を勘案して適宜決定されてよいが、例えばインク組成物の0.1～15重量%程度が好ましく、より好ましくは0.5～5.0重量%程度の範囲である。また、複数の無機酸化物コロイドを添加してもよい。

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるシアンインク組成物は糖を含有してもよい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシシール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

これら糖類の含有量は、インク組成物の0.1～40重量%、好ましくは0.5～30重量%の範囲が適当である。

その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加することも可能である。

本発明の第二の態様によるインクセット

本発明の第二の態様によるインクセットは、基本的に、イエローインク組成物

、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物に加え、オレンジインク組成物および／またはグリーンインク組成物と組み合わせられてなる。本発明によるインクセットは、場合によってブラックインク組成物をさらに含んでなることができるが、他の色のインク組成物を含むことはない。

イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物からなるインクセットは、カラーインクジェット記録方法に一般的に用いられているものであるが、このインクセットにオレンジインク組成物および／またはグリーンインク組成物を組み合わせて用いることで、次のような利点が享受できる。

まず、本発明によるインクセットによれば、カラー画像の色再現性の範囲を拡大することができる。とりわけ、赤系の色および緑系の色の色再現性を改善することができる。従来一般的なカラーインクジェット記録方法において得られる画像の赤および緑の彩度はそれぞれ60および70程度であるが、本発明によるインクセットによれば、70を超える彩度を実現でき、好ましい態様にれば80以上の彩度を実現することができる。

また、本発明によるインクセットによれば、さらに微妙な中間色の表現が可能となるとの利点が得られる。インクジェット記録方法においては、インク組成物を印刷するまたは印刷しないの二値制御によってカラー画像を表現する。従って、表現できる色の数は解像度の制限を受ける。本発明によれば、オレンジインク組成物および／またはグリーンインク組成物を加えることで中間色表現の自由度が増し、表現できる色の数を大幅に増やすことができる。

また、本発明のインクセットによれば、彩度および明度の良好な印刷物を得ることができ、とりわけ着色剤として顔料を用いた場合であっても、明度および彩度の良好な印刷物を得ることができる。カラー印刷にあつては、二色以上のインク組成物を同時に印刷すると、印刷面の明度が低くなり、また彩度も低下する傾向がある。顔料を着色剤とするインク組成物は、染料を着色剤とするインク組成物と比較して、この傾向が強い。しかしながら、本発明によるインクセットによれば、彩度および明度において、それぞれのインク組成物単独の場合と比較して劣ることのない画像を得ることができる。

本発明の好ましい態様によれば、

オレンジ顔料が、C. I. ピグメントオレンジ43またはC. I. ピグメントオレンジ36であり、

グリーン顔料が、C. I. ピグメントグリーン7またはC. I. ピグメントグリーン36であり、

イエロー顔料が、C. I. ピグメントイエロー109、110、74、または138であり、

マゼンタ顔料が、C. I. ピグメントレッド122、202、または209であり、

シアン顔料が、C. I. ピグメントブルー15:3である

インク組成物を組み合わせて用いるのが好ましい。このような着色剤の組み合わせを用いることで、上記した利点に加え、より彩度の高い印刷物を得ることができる。また、この態様のインクセットを構成するインク組成物は、保存安定性、目詰まり特性などインクジェット記録方法に用いられるインク組成物に要求される特性を高い次元で満足するものである。

本発明においてインク組成物は、上記着色剤と、それを溶解または分散可能な水系溶媒とからなる。

本発明において、上記顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインク組成物に添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。

本発明において顔料の添加量は適宜決定されてよいが、

オレンジ顔料C. I. ピグメントオレンジ43またはC. I. ピグメントオレンジ36は2～5重量%程度が、

グリーン顔料C. I. ピグメントグリーン7またはC. I. ピグメントグリーン36は2～5重量%程度が、

イエロー顔料C. I. ピグメントイエロー109、110、74、または138は3～5重量%程度が、

マゼンタ顔料C. I. ピグメントレッド122、202、または209は3～5重量%程度が、そして

シアン顔料C. I. ピグメントブルー15：3は2～4重量%程度が好ましい。
。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は有機溶媒を含んでなるのが好ましい。この有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*so-*n*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*i*so-*n*-ブタノール、*n*-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インク組成物の乾燥時間を短くする効果がある。

また、本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は、さらに高沸点有機溶媒を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒剤の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1，2，6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

低沸点有機溶剤の添加量はインク組成物の0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。また、高沸点有機溶媒の添加量は、インク組成物の0.5～40重量%が好ましく、より好ましくは2～20重量%。

の範囲である。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は、界面活性剤を含むことができる。好ましい界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）があげられ、これらを単独または二種以上を混合して用いることができる。また、アセチレングリコール（オレフィン γ 、ならびにサーフィノール 82、104、440、465、および485（いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製））を用いることも可能である。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョンを含んでなるのが好ましい。ここで、樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が次のような樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレンーブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリルースチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、などがあげられる。

本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150 nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～100 nm程度である。

これらの樹脂エマルジョンは、樹脂モノマーを、場合によって界面活性剤とともに水中で分散重合することによって得ることができる。例えば、アクリル系樹脂またはスチレンーアクリル系樹脂のエマルジョンは、（メタ）アクリル酸エステル、または（メタ）アクリル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤とともに水中で分散重合させることによって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤

との混合の割合は、通常10：1～5：1程度とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲にあることでより良好なインク組成物の耐水性、浸透性が得られる。界面活性剤は特に限定されないが、好ましい例としては上記した界面活性剤が挙げられる。

また、分散相成分としての樹脂と水との割合は、樹脂100重量部に対して水60～400重量部、好ましくは100～200の範囲が適当である。

このような樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭62-1426号、特開平3-56573号、特開平3-79678号、特開平3-160068号、特開平4-18462号などに記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-1002、E-5002（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製）、ボンコート4001（アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）ボンコート5454（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）、SAE-1014（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製）、サイビノールSK-200（アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製）、などがあげられる。

本発明においてインク組成物は、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインク組成物の0.1～40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1～25重量%の範囲である。樹脂エマルジョンは着色成分の浸透を抑制し、記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上でインク像表面に皮膜を形成し、印字物の耐擦性を向上させることができる。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は糖を含有してもよい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシシール、ソ

ルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n = 2 \sim 5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

これら糖類の含有量は、インク組成物の 0.1 ～ 40 重量%、好ましくは 0.5 ～ 30 重量% の範囲が適当である。

その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加することも可能である。

本発明の好ましい態様によれば、本発明の第二の態様によるインクセットを構成するインク組成物として、本発明の第一の態様によるインク組成物を用いることが好ましい。

二液を用いたインクジェット記録方法

本発明の第一の態様によるインク組成物および第二の態様によるインクセットは、インクジェット記録方法によって画像を形成されてもよいが、いわゆる二液を用いたインクジェット記録方法と組み合わせられることで、より良好な画像を形成することができる。具体的には、普通紙においても良好な発色性を示す。また、単独で形成された画像の場合と比較して、二液を用いたインクジェット記録方法と組み合わせられることで、印字画像の耐光性の向上を図ることができる。

本発明によるインクジェット記録方法は、反応剤を含んでなる反応液と、上記シアンインク組成物またはインクセットのインク組成物とを記録媒体に付着させる工程を含んでなる。ここで、反応剤とは、前記顔料の分散および／または溶解状態を破壊し、凝集させ得るものである。

本発明によるインクジェット記録方法のような二液を用いた記録方法にあつて

は、反応液とインク組成物とが接触することで良好な印字が実現できる。すなわち、反応液とインク組成物とが接触すると、反応液中の反応剤がインク組成物中の顔料その他の成分の分散状態を破壊し、それを凝集させる。この凝集物が記録媒体上に付着し、色濃度の高い、にじみ、ムラの少ない印字を実現するものと考えられる。さらに、カラー画像においては、異なる色の境界領域での不均一な色混じり、すなわちカラーブリードを有効に防止できるとの利点も有する。

よって、本発明にあっても反応液とインク組成物とを接触させる。その際、記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出して画像を記録する工程は、反応液を記録媒体に付着させる工程の前であっても後であってもよいが、後であるのが好ましい。

反応液の記録媒体への付着は、インク組成物を付着させる場所にのみ選択的に反応液を付着させるという方法と、紙面全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙面全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従って、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。前者の方法を採用する場合、反応液の付着は、インクジェット記録方法によることが可能である。

本発明において用いられる反応液は、上記したようなインク組成物中の着色剤などの分散状態を破壊し、着色剤成分などを凝集させる性質を有する反応剤を含有してなる。

本発明において用いられる反応液の例は、反応剤として多価金属塩、ポリアミン、ポリアミン誘導体、などを含んでなるものである。

反応剤が多価金属塩である場合、その好ましい例としては、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶性の塩が挙げられる。多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} などの二価金属イオン Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの

三価金属イオンがあげられる。陰イオンとしては、 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- および CH_3COO^- などがあげられる。

とりわけ、 Ca^{2+} または Mg^{2+} より構成される金属塩は、反応液のpH、得られる印刷物の品質という二つの観点から、好適な結果を与える。

これら多価金属塩の反応液中における濃度は印字品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは0.1～40重量%程度であり、より好ましくは5～25重量%程度である。

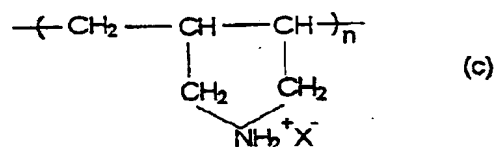
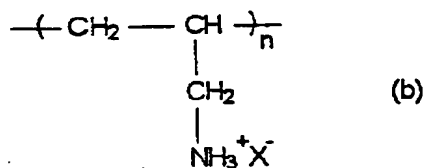
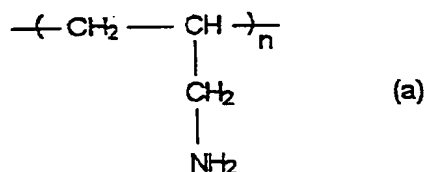
本発明の好ましい態様においては、反応液に含まれる多価金属塩は、二価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する硝酸イオンまたはカルボン酸イオンとから構成され、水に可溶なものである。

ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸または炭素数7～11の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサノ酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。

このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、乳酸が挙げられる。

さらに、炭素数6～10の炭素環式モノカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

反応剤として好ましく用いられるポリアリルアミン及びポリアリルアミン誘導体は水に可溶で、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。例えば、下記の式(a)、式(b)、および式(c)が挙げられる。



(式中、X⁻は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等を表す)

これら以外にもアリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することもできる。

これらポリアリルアミン及びポリアリルアミン誘導体の含有量は、反応液の0.5～10重量%であることが好ましい。

本発明の好ましい態様によれば、反応液は高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでいてもよい。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、前記ポリオールとも一部重なるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、

エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは2～20重量%程度である。

本発明の好ましい態様によれば、反応液は低沸点有機溶剤を含んでいてもよい。

低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i s o -プロピルアルコール、n-ブタノール、s e c -ブタノール、t e r t -ブタノール、i s o -ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インク組成物の乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量は0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。

本発明の好ましい態様によれば、反応液は浸透剤を含んでいてもよい。浸透剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の各種界面活性剤、メタノール、エタノール、i s o -プロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルなどがあげられる。

本発明によるインクジェット記録方法を実施するインクジェット記録装置について以下、図面を用いて説明する。

図1のインクジェット記録装置は、インクおよび反応液をタンクに収納し、イ

ンクおよび反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られてなり、インク、場合によって複数のカラーインクの部屋と、反応液の部屋とが設けられてなる。

記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モータ5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。このキャップ10には吸引ポンプ11が連結さ

れ、いわゆるクリーニング操作を行う。吸引されたインクはチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1bで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、1cで示される部分がインクのノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク、マゼンタインク、シアンインク、そしてブラックインクが吐出される。

さらにこの図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面1bより反応液が吐出され、記録媒体7上に帯状の反応液付着領域31を形成する。次に記録媒体7が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド1は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインクを印字し、印字領域32を形成する。

また、図4に記載のように記録ヘッド1において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41aおよび41bは反応液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク、マゼンタインク、シアンインク、そしてブラックインクが吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド1がキャリッジ上を往復する往路、復路

いずれにおいても印字が可能である点で、図2に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印字が期待できる。

さらに反応液とインクの表面張力を好ましくは前記のように調節することにより、これらの付着順序にかかわらず、高品質の印字がより一定して得られる。この場合反応液の吐出ノズルを1つとすることもでき（例えば図中で41bのノズルを省くことができる）、さらなるヘッドの小型化と印字の高速化が達成できる。

さらに、インクジェット記録装置には、インクの補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行われるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図5に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図5の態様において、記録ヘッド1aおよび1bは、インクタンク2aおよび2bと一体化されてなる。記録ヘッド1aまたは1bをそれぞれインクおよび反応液を吐出するものとする。印字方法は基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1aとインクタンク2aおよび記録ヘッド1aおよびインクタンク2bは、キャリッジ4上をともに移動する。

さらに、印字がなされた記録媒体を加熱するヒータが設けられてなる、インクジェット記録装置の好ましい例を図6に示す。図6は、ヒータ14を設けた点以外は図1に示したものと同様なものである。このヒータ14は、記録媒体に接触してそれを加熱するものであっても、赤外線などを照射しまたは熱風を吹き付けるなど記録媒体に接触せずに加熱するものであってもよい。

[実施例]

実施例A

顔料インク組成物の調製

以下の組成を有する顔料インク組成物を次の操作によって製造した。まず、顔料と分散剤樹脂とを混合し、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径1.7mm、混合物の1.5倍量（重量））とともに2時間分散させた。そ

の後ガラスビーズを取り除き、他の添加物を加え常温で20分間攪拌した。5 μ mのメンブランフィルターでろ過し、インク組成物を得た。

例A1

C. I. ピグメントシアン15:3	2重量%
スチレン-アクリル酸共重合体 (分子量7,000、酸価120)	1.5重量% (固形分)
スクロース	0.7重量%
マルチトール	6.3重量%
グリセリン	10重量%
ジエチレングリコール	3重量%
2-ピロリドン	2重量%
サーフィノール465	1重量%
純水	残量

例A2

C. I. ピグメントシアン15:3	3.7重量%
スチレン-アクリル酸共重合体 (分子量7,000、酸価150)	1.8重量% (固形分)
スクロース	0.7重量%
マルチトール	6.3重量%
グリセリン	10重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5重量%
サーフィノール465	1重量%
純水	残量

例A3

C. I. ピグメントレッド122	3重量%
スチレン-アクリル酸共重合体 (分子量7,000、酸価70)	1.2重量% (固形分)

スクロース	0.7重量%
マルチトール	6.3重量%
グリセリン	10重量%
ジエチレングリコール	3重量%
サーフィノール465	1重量%
純水	残量

例A4

C. I. ピグメントレッド122	4.6重量%
スチレン - アクリル酸共重合体 (分子量7,000、酸価100)	2.2重量% (固形分)
スクロース	0.3重量%
マルチトール	2.7重量%
グリセリン	15重量%
サーフィノール465	1重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	8重量%
純水	残量

例A5

C. I. ピグメントイエロー74	4.7重量%
スチレン - アクリル酸共重合体 (分子量7,000、酸価90)	2.1重量% (固形分)
スクロース	0.4重量%
マルチトール	3.6重量%
グリセリン	14重量%
ジエチレングリコール	3重量%
サーフィノール465	0.8重量%
純水	残量

例A6

C. I. ピグメントイエロー74	3重量%
-------------------	------

スチレン - アクリル酸共重合体 (分子量 7, 000、酸価 130)	1. 8 重量% (固形分)
スクロース	0. 7 重量%
マルチトール	6. 3 重量%
グリセリン	1. 5 重量%
サーフィノール 465	1 重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5 重量%
純水	残量

例 A 7

カーボンブラック	4. 6 重量%
スチレン - アクリル酸共重合体 (分子量 7, 000、酸価 110)	2 重量% (固形分)
スクロース	0. 6 重量%
マルチトール	5. 4 重量%
グリセリン	1. 0 重量%
2 - ピロリドン	2 重量%
サーフィノール 465	0. 9 重量%
純水	残量

例 A 8

カーボンブラック	2. 5 重量%
スチレン - アクリル酸共重合体 (分子量 7, 000、酸価 100)	1 重量% (固形分)
スクロース	0. 7 重量%
マルチトール	6. 3 重量%
グリセリン	1. 1 重量%
2 - ピロリドン	2 重量%
サーフィノール 465	0. 9 重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	8 重量%

純水

残量

例 A 9

C. I. ピグメントグリーン 7

3. 5 重量%

スチレン - アクリル酸共重合体

0. 9 重量% (固形分)

(分子量 10, 000、酸価 150)

スクロース

0. 7 重量%

マルチトール

6. 3 重量%

グリセリン

13 重量%

ジエチレングリコール

3 重量%

サーフィノール 465

1 重量%

純水

残量

例 A 10

C. I. ピグメントグリーン 7

3. 1 重量%

スチレン - アクリル酸共重合体

1. 1 重量% (固形分)

(分子量 3, 000、酸価 70)

スクロース

0. 5 重量%

マルチトール

4. 5 重量%

グリセリン

15 重量%

サーフィノール 465

1 重量%

ジエチレングリコールモノブチルエーテル

8 重量%

純水

残量

例 A 11

C. I. ピグメントグリーン 7

2. 8 重量%

C. I. ピグメントグリーン 36

0. 5 重量%

スチレン - アクリル酸共重合体

1. 0 重量% (固形分)

(分子量 7, 000、酸価 130)

スクロース

0. 4 重量%

マルチトール

3. 6 重量%

グリセリン	1.4 重量%
ジエチレングリコール	3 重量%
サーフィノール 465	0.8 重量%
純水	残量

例 A 1 2

C. I. ピグメントオレンジ 36	3.1 重量%
スチレン - アクリル酸共重合体 (分子量 5,000、酸価 90)	0.6 重量% (固形分)
スクロース	0.7 重量%
マルチトール	6.3 重量%
グリセリン	1.2 重量%
ジエチレングリコール	3 重量%
サーフィノール 465	1 重量%
純水	残量

例 A 1 3

C. I. ピグメントオレンジ 36	2.8 重量%
C. I. ピグメントオレンジ 43	0.6 重量%
スチレン - アクリル酸共重合体 (分子量 8,000、酸価 110)	0.6 重量% (固形分)
スクロース	0.7 重量%
マルチトール	6.3 重量%
グリセリン	1.0 重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5 重量%
サーフィノール 465	1 重量%
純水	残量

比較例 A 1

C. I. ピグメントブルー 15 : 3	2.5 重量%
アクリル酸共重合体	0.1 重量% (固形分)

(分子量 7,000、酸価 150)

スクロース	0.7 重量%
マルチトール	6.3 重量%
グリセリン	14 重量%
サーフィノール 465	1 重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	8 重量%
純水	残量

比較例 A 2

C. I. ピグメントレッド 122	3.1 重量%
スチレン - アクリル酸共重合体	1.3 重量% (固形分)

(分子量 7,000、酸価 130)

スクロース	0.7 重量%
マルチトール	6.3 重量%
ジエチレングリコール	4 重量%
グリセリン	11 重量%
2 - ピロリドン	2 重量%
純水	残量

比較例 A 3

C. I. ピグメントイエロー 138	3.3 重量%
アクリル酸共重合体	1.3 重量% (固形分)

(分子量 7,000、酸価 140)

スクロース	0.3 重量%
マルチトール	2.7 重量%
グリセリン	10 重量%
ジエチレングリコール	2 重量%
サーフィノール 465	0.9 重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	4 重量%
純水	残量

比較例 A 4

カーボンブラック	1. 5 重量%
アクリル酸共重合体 (分子量 7, 000、酸価 160)	0. 9 重量% (固形分)
スクロース	0. 3 重量%
マルチトール	2. 7 重量%
グリセリン	15 重量%
ジエチレングリコール	2 重量%
純水	残量

インク組成物の評価試験

下記の評価の対象とした印刷物は、セイコーエプソン株式会社製インクジェットプリンタ MJ-930C を用いて印刷したものとした。印刷条件は、1 ドット当たりの吐出インク重量を $0.040 \mu\text{g}$ とし、 $360 \text{ dpi} \times 360 \text{ dpi}$ とした。

評価 A 1 : インク組成物単色の色相評価

インクジェット専用記録媒体 (セイコーエプソン株式会社製、専用光沢フィルム) にベタを印刷し、色を Macbeth CE-7000 分光光度計 (Macbeth 製) で測定し、CIE で規定されている色差表示法の $L^*a^*b^*$ 表色系の座標を求めた。一方、インクジェットプリンタ MJ-930C の純正インク組成物による印刷を行った (但し、グリーン色については、イエローインク組成物とシアンインク組成物とを 1 : 1 の割合で混合して、グリーン色を実現した)。得られた印刷物の色について同様に CIE で規定されている色差表示法の $L^*a^*b^*$ 表色系の座標を求めた。

次に、彩度 C^* を求め、さらに下記で定義される彩度の差 (ΔC^*) を求め、以下の基準で評価した。

なお、彩度 C^* は次式で定義される。

$$C^* = \left((a^*)^2 + (b^*)^2 \right)^{1/2}$$

$$\Delta C^* = C^*(1) - C^*(2)$$

(ここで、 $C^*(1)$ は上記例のインク組成物により得られた画像の彩度を表し、 $C^*(2)$ はインクジェットプリンタMJ-930Cの純正インク組成物により得られた画像の彩度を表す)

判定基準

- ・ 全ての色において、 $\Delta C^* > 0$ 、または $|\Delta C^*| < 5$ である：A
- ・ いずれかの色において $\Delta C^* > -10$ である：B
- ・ 全てにおいて $\Delta C^* < -10$ である：C

評価A2：ドット径の評価

評価A1と同様のインクジェット専用印刷記録媒体に縦50ポイント、横200ポイントのベタ部を印刷し、ベタ部の均一性を評価した。その結果を次の基準で評価した。

- ・ 白すじはまったく認められず、均一なベタが形成された：A
- ・ 白すじが全体に生じ、ざらつき感のあるベタが形成された：C

評価A3：定着性の評価

評価A1と同様のインクジェット専用印刷媒体にベタおよびキャラクタ文字を印刷した。得られた印刷物を25℃、湿度50%の環境で指でこすり、印刷物の汚れ着色剤の剥離の発生の有無を目視で観察した。その結果を次の基準で評価した。

- ・ 印刷の汚れ、着色剤の剥離が観察されない：A
- ・ 印刷の汚れ、着色剤の剥離が共に発生する：C

第1表 評価結果

	評価1	評価2	評価3
例A 1	A	A	A
例A 2	A	A	A
例A 3	A	A	A
例A 4	A	A	A
例A 5	A	A	A
例A 6	A	A	A
例A 7	A	A	A
例A 8	—	A	A
例A 9	—	A	A
例A 10	A	A	A
例A 11	A	A	A
例A 12	—	A	A
例A 13	—	A	A
比較例A 1	A	A	C
比較例A 2	A	C	A
比較例A 3	C	A	C
比較例A 4	—	C	C

評価A 4：オレンジインク組成物の色相評価

オレンジインク組成物と、イエローインク組成物を下記の通り組み合わせ、混合割合1：1でレッドを実現した以外は、評価A 1に準じて印刷物を得た。ここで、基準となるレッドは、MJ-930Cの純正インク組成物のイエローインク組成物とマゼンタインク組成物とを1：1の割合で混合して得た。

評価A 1に準じて得られた印刷物の彩度C*を求め、さらに彩度の差(ΔC^*)を求めた。

・例A 12と例A 5との組み合わせ

・例A13と例A6との組み合わせ

いずれの組み合わせによって得られたレッドも、 $\Delta C^* > 0$ または $|\Delta C^*| < 5$ であり、良好な色再現性が得られた。

実施例B

例B1

以下の顔料を以下の液媒体に分散させて、五色インク組成物からなるインクセットを得た。

顔料

オレンジインク：C. I. ピグメントオレンジ43	3重量%
グリーンインク：C. I. ピグメントグリーン7	3重量%
イエローインク：C. I. ピグメントイエロー74	3.5重量%
マゼンダインク：C. I. ピグメントレッド122	3重量%
シアンインク：C. I. ピグメントブルー15:3	2.0重量%

液媒体

スチレン-アクリル酸共重合体-アンモニウム塩 (分子量：7000；分散剤)	1.5重量%
グランドールPP-1000 (大日本インキ(株)製 スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分45%)	7重量%
マルチトール	7重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
イオン交換水	残量

例B2

以下の顔料を以下の液媒体に分散させて、五色インク組成物からなるインクセットを得た。

顔料

オレンジインク : C. I. ピグメントオレンジ 36	3 重量%
グリーンインク : C. I. ピグメントグリーン 36	3 重量%
イエローインク : C. I. ピグメントイエロー 74	3. 5 重量%
マゼンダイnk : C. I. ピグメントレッド 122	3 重量%
シアンインク : C. I. ピグメントブルー 15 : 3	2. 0 重量%

液媒体

スチレン-アクリル酸共重合体 - アンモニウム塩	1. 5 重量%
--------------------------	----------

(分子量 : 7000 ; 分散剤)

グランドール P P - 1000	7 重量%
-------------------	-------

(大日本インキ (株) 製)

スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分 45%)

マルチトール	7 重量%
--------	-------

グリセリン	10 重量%
-------	--------

2-ピロリドン	2 重量%
---------	-------

イオン交換水	残量
--------	----

例 B 3

以下の顔料を以下の液媒体に分散させて、五色インク組成物からなるインクセ
ットを得た。

顔料

オレンジインク : C. I. ピグメントオレンジ 43	3 重量%
グリーンインク : C. I. ピグメントグリーン 7	3 重量%
イエローインク : C. I. ピグメントイエロー 109	3 重量%
: C. I. ピグメントイエロー 110	0. 5 重量%
マゼンダイnk : C. I. ピグメントレッド 122	3 重量%
シアンインク : C. I. ピグメントブルー 15 : 3	2. 0 重量%

液媒体

スチレン-アクリル酸共重合体 - アンモニウム塩	1. 5 重量%
--------------------------	----------

(分子量 : 7000 ; 分散剤)

グランドールPP-1000 7重量%

(大日本インキ(株)製

スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分45%)

マルチトール 7重量%

グリセリン 10重量%

2-ピロリドン 2重量%

イオン交換水 残量

例B4

以下の顔料を以下の液媒体に分散させて、五色インク組成物からなるインクセットを得た。

顔料

オレンジインク：C. I. ピグメントオレンジ43 3重量%

グリーンインク：C. I. ピグメントグリーン7 3重量%

イエローインク：C. I. ピグメントイエロー74 3.5重量%

マゼンダインク：C. I. ピグメントレッド209 3重量%

シアンインク：C. I. ピグメントブルー15:3 2.0重量%

液媒体

スチレン-アクリル酸共重合体-アンモニウム塩 1.5重量%

(分子量：7000；分散剤)

グランドールPP-1000 7重量%

(大日本インキ(株)製

スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分45%)

マルチトール 7重量%

グリセリン 10重量%

2-ピロリドン 2重量%

イオン交換水 残量

比較例B1

例B1のオレンジおよびグリーンインクを含まないインクセットを用意した。

比較例 B 2

例 B 3 のオレンジおよびグリーンインクを含まないインクセットを用意した。

比較例 B 3

例 B 4 のオレンジおよびグリーンインクを含まないインクセットを用意した。

上記で得たインクセットを次のように評価した。

なお、印字は、インクジェットプリンタ M J 7 0 0 V 2 C を用いて以下に示す記録紙に行った。

評価紙

- ①インクジェット用光沢フィルム（セイコーエプソン（株）製）
- ②X e r o x P（ゼロックス（株）製）
- ③X e r o x 4 0 2 4 3 R 7 2 1（ゼロックス（株）製）
- ④N e e n a h B o n d（キンバリークラーク社製）

評価 B 1：赤色の発色性

上記例 B 1～4 のインクセットのオレンジインク組成物とイエローインク組成物とを 1：1 の割合で混合して赤色を実現した。

また、上記比較例 B 1～3 のインクセットのマゼンダインク組成物とイエローインク組成物とを 1：1 の割合で混合して赤色を表現した。

得られた印刷物の色彩を測定し、その結果を以下に示す基準に従って評価した。

彩度が 8 0 以上	— A
彩度が 7 0 以上 8 0 未満	— B
彩度が 6 0 以上 7 0 未満	— C
彩度が 6 0 未満	— D

評価 2：緑色の発色性

上記例 B 1～4 のインクセットのグリーンインク組成物とイエローインク組成物とを 1：1 の割合で混合して緑色を実現した。

また、比較例 B 1～3 のインクセットのシアンインク組成物とイエローインク組成物とを 1：1 の割合で混合して緑色を表現した。

得られた印刷物の色彩を測定し、その結果を以下に示す基準に従って評価した。

彩度が80以上 — A

彩度が70以上80未満 — B

彩度が60以上70未満 — C

彩度が60未満 — D

以上の結果は以下の表に示されるとおりであった。

第 2 表		
	評価B 1	評価B 2
例B 1	A	A
B 2	A	A
B 3	B	B
B 4	A	A
比較例B 1	C	C
B 2	D	C
B 3	C	C

【図 1】

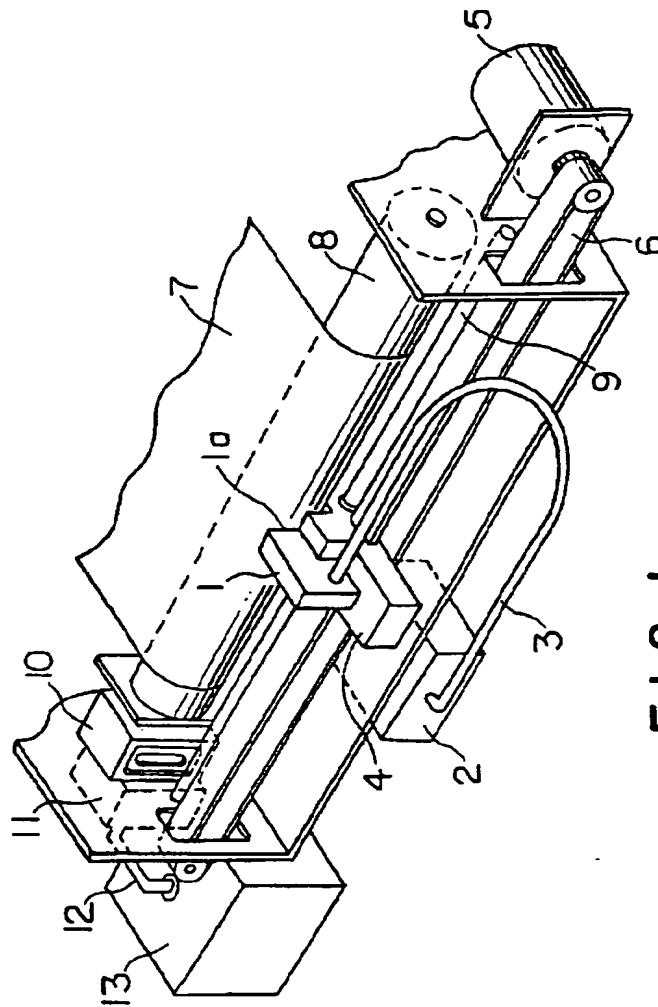


FIG. 1

【図 2】

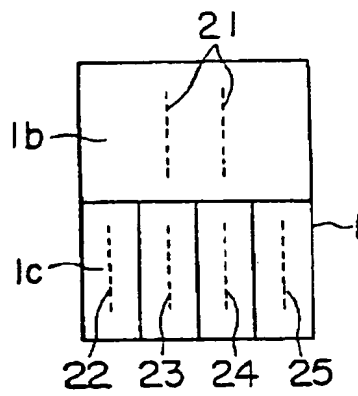


FIG. 2

【図 3】

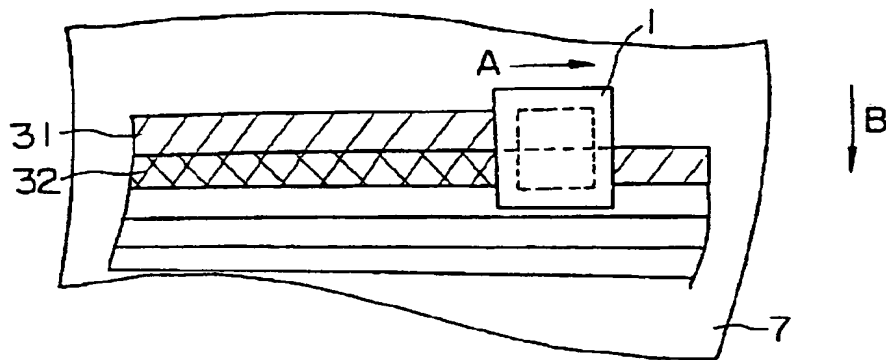


FIG. 3

【図 4】

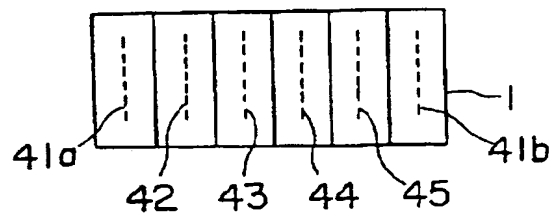


FIG. 4

【図 5】

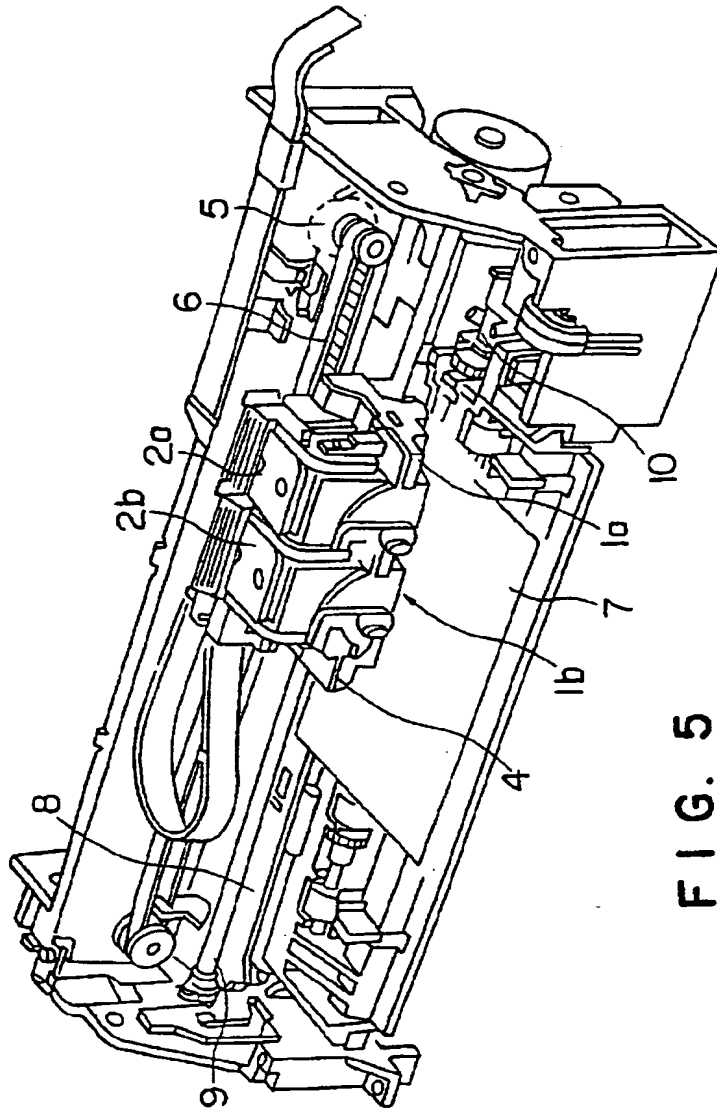


FIG. 5

【図 6】

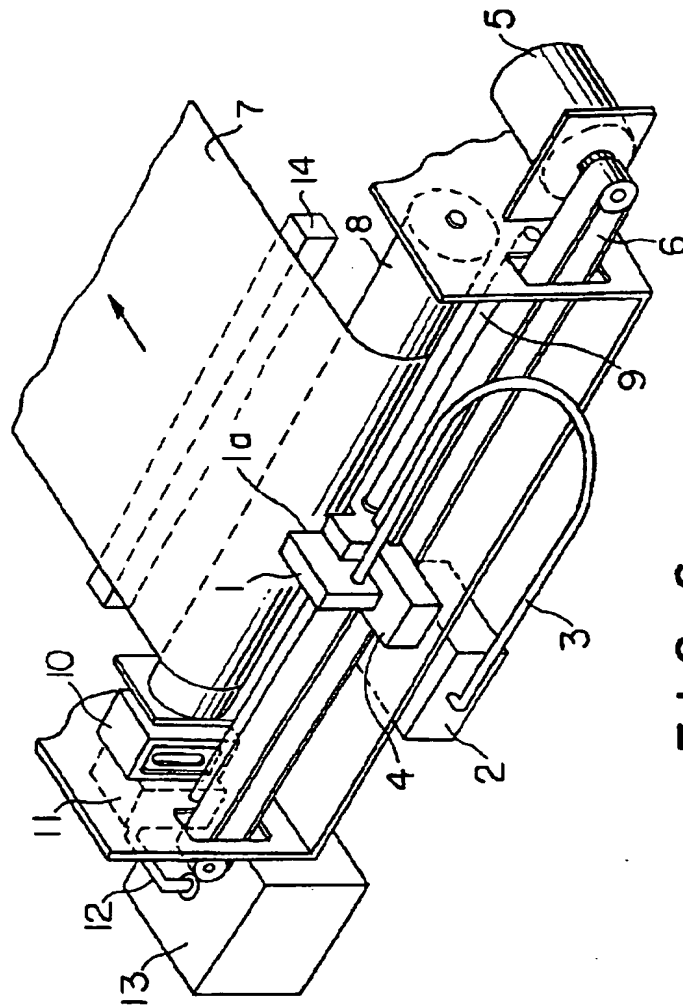


FIG. 6

【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 98/03352	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁸ C09D11/02, B41J2/01			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁸ C09D11/00-11/20, B41J2/01			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1997年 日本国登録実用新案公報 1994-1998年			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	J P, 6-135006, A (キャノン株式会社), 17. 5月. 1994 (17. 05. 94), 特許請求の範囲, 実施例 1 (ファミリーなし)	1, 5, 10 2-4, 6- 9, 11-2 6	
Y A	J P, 4-359072, A (セイコーエプソン株式会社), 11. 4月. 1992 (11. 04. 92), 特許請求の範囲, 第4頁左欄第3-21行 (ファミリーなし)	1-10 11-26	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 20. 10. 98		国際調査報告の発送日 27.10.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 林 美穂 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3458	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P98/03352

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P, 4-359071, A (セイコーエプソン株式会社), 11. 4月. 1992 (11. 04. 92), 特許請求の範囲, 第3頁右欄第37行-第4頁左欄第5行 (ファミリーなし)	1-10 11-26
A	J P, 3-157464, A (大日精化工業株式会社), 5. 7月. 1991 (05. 07. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-26
A	J P, 6-1936, A (セイコーエプソン株式会社), 11. 1月. 1994 (11. 01. 94), 特許請求の範囲, 段落[0021] (ファミリーなし)	1-26
A	J P, 7-26179, A (キャノン株式会社), 27. 1月. 1995 (27. 01. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-26

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 184 条の 10 第 1 項 (実用新案法第 48 条の 13 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。